

УДК 541.64.547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ¹

© 1996 г. Е. А. Мушина*, И. Ф. Гавриленко*, И. А. Бородина*,
Е. И. Тинякова*, Е. М. Антипов*, Г. Н. Бондаренко*, Ю. Я. Подольский*,
В. М. Фролов*, М. С. Габутдинов**, Б. А. Кренцель*

* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Казанское Акционерное общество "Оргсинтез"
420051 Казань, Беломорская ул., 1

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Установлено, что титан-магниевые катализаторы ($TiCl_4/MgCl_2$ и $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$) в сочетании с триизобутилалюминием высокоэффективны в процессе полимеризации бутадиена и изопрена. Показано, что скорость полимеризации и микроструктура образующегося полимера определяются мольным соотношением $Al : Ti$ в каталитической системе и температурой реакции, причем полимеризация бутадиена протекает с заметной скоростью даже в области отрицательных температур. Полимеризация исследованных диенов приводит к образованию преимущественно *транс*-изомеров и не сопровождается процессом олигомеризации. Судя по характеру ДСК-термограмм и данным рентгеноструктурного анализа, образующийся полибутадиен представляет собой смесь 1,4-*транс*-гомополимера с небольшим количеством макромолекул смешанной структуры.

Титан-магнийсодержащие катализитические системы (ТМК) широко используются для полимеризации этилена и высших α -олефинов [1–4]. Высокая стереоспецифичность действия этих катализаторов в процессах полимеризации α -олефинов достигается введением внутренних и внешних электродонорных соединений, первое из которых вводится на стадии синтеза титан-магниевого компонента, тогда как второе – с алюминийорганическим компонентом [2, 3]. При нанесении ТМК на неорганический носитель наблюдается повышение стабильности и изоспецифичности их действия [5]. Сведения о полимеризации диенов на ТМК в литературе отсутствуют, хотя их использование в этих процессах может представлять несомненный практический и теоретический интерес.

Известно, что гомогенная катализитическая система $TiCl_4 + AlR_3$ при соотношении $Al : Ti = 1–1.2$ моль/моль является эффективным катализатором *цик*-полимеризации изопрена [6], а при полимеризации бутадиена приводит к образованию смеси *цик*- и *транс*-полимеров [7]. Увеличение соотношения $Al : Ti > 3$ способствует полному прекращению полимеризации изопрена и к образованию его линейных и циклических димеров и тримеров [8]. В случае полимеризации бутадиена

рост соотношения $Al : Ti$ до 8–10 моль/моль вызывает снижение выхода полимера [7].

В настоящей работе представлены первые результаты исследования полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием ТМК в сочетании с триизобутилалюминием. Были изучены катализитические системы двух типов. Первая из них содержит $TiCl_4$, осажденный на мелкодисперсном хлориде магния ($TiCl_4/MgCl_2$ – катализатор I), а в качестве второй используется тот же катализатор I, но нанесенный на микросферический силикагель ($TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$ – катализатор II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор I готовили смешением $TiCl_4$ с суспензией $MgCl_2$ в углеводородном растворителе (пентан, гексан, гептан). В свою очередь безводный хлорид магния получали взаимодействием бутилмагнийхлорида с избытком бутилхлорида в гексане. Катализатор II получали при смешении суспензии катализатора I в растворителе с дегидратированным микросферическим силикагелем [9]. Содержание титана в титан-магниевом компоненте составляло 1.5 мас. %, а концентрация титана в катализаторе II – 0.5 мас. % на SiO_2 . Процесс полимеризации проводили в среде гептана или толуола при разных температурах (–13, +20 и +40°C). Все операции по подготовке мономеров и растворителей, а также по подготовке катализаторов осуществляли в атмосфере чистого аргона. После завершения полимеризации полимер вы-

¹ Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-08161).

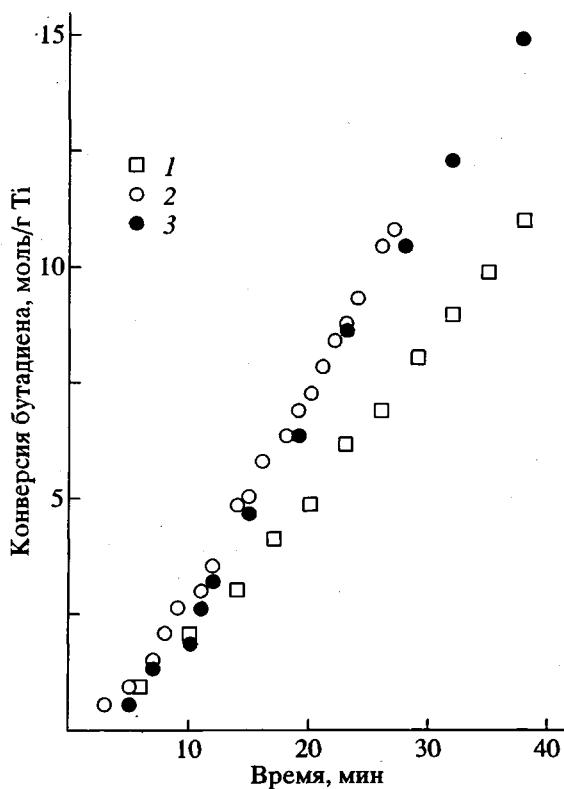


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена на катализаторе II (40°C , начальная концентрация бутадиена 2 моль/л). $[\text{Ti}] \times 10^3 = 1.10$ (1) и 0.74 моль/л (2); $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ (1), 20 (2) и 50 моль/моль (3).

деляли из раствора метанолом с добавлением антиоксиданта (ионол 2246) и сушили под вакуумом.

В отдельных опытах полученный полимер подвергали фракционированию; определяли количество полимера, растворимого в бензоле при $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$. Для этого 0.2 г исходного полимера заливали 50 мл бензола и нагревали в течение 4 ч, после чего раствор отделяли от нерастворимого остатка фильтрованием.

Микросферический силикагель дегидратировали 4 ч при 480°C в токе сухого воздуха и 4 ч при 400°C под вакуумом 10^{-3} мм рт. ст.

С целью обнаружения олигомеров изопрена и бутадиена проводили исследование продуктов реакции методом хромато-масс-спектрометрии на приборе LKB-2091 с использованием капиллярной колонки 80 м диаметром 0.25 мм (стационарная фаза — апизон L); энергия ионизирующих электронов 70 эВ в режиме от 60 до 210°C .

Термодинамические характеристики полибутидиена изучали методом ДСК на калориметре "Mettler TA-4000". Образец с насцентной структурой нагревали от -60 до $+200^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10 град/мин.

Рентгенограммы получали при комнатной температуре на дифрактометре фирмы "Rigaku"

(Япония) мощностью 12 кВт. В качестве первичного пучка использовали фильтрованное никелевое медное излучение.

Микроструктуру полимеров оценивали методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-82".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации бутадиена при 40°C на катализаторе II и при различных соотношениях $\text{Al} : \text{Ti}$. Как видно, при увеличении соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ от 10 до 20 скорость процесса возрастает. Дальнейшее увеличение этого соотношения до 50 не оказывает влияния на скорость полимеризации. Важно отметить также, что при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 5$, полимеризация бутадиена практически не протекает.

В таблице представлены данные, характеризующие микроструктуру полибутидиена и полизопрена при полимеризации на катализаторах I и II. Как это видно, в полимерах бутадиена, полученных на катализаторах обоих типов, содержатся преимущественно 1,4-транс-звенья (до 94 мас. %). Содержание транс-звеньев в полибутидиене снижается при увеличении соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ и при понижении температуры полимеризации. В ИК-спектрах всех исследованных образцов, в том числе и полимера, содержащего минимальное количество транс-звеньев (61% — образец 6), присутствуют полосы, характерные для кристаллической фазы полимера ($1236, 1055, 775 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 2 представлена термограмма, полученная при нагревании образца 6 с насцентной структурой. ДСК-кривая характеризуется наличием трех эндомаксимумов, первые два из которых локализованы при 42.6 и 66.6°C , а третий — при 147.5°C . Соответственно теплоты переходов составляют 18.0; 24.7 и 37.5 кДж/кг . Согласно литературным данным [10, 11], высокотемпературный максимум отвечает фазовому переходу 1,4-транс-полибутидиена в состояние изотропного расплава. Природа двух низкотемпературных переходов описана в опубликованной недавно работе [12], в которой идентифицированы фазовые превращения 1,4-транс-полибутидиена, полученного на катализитических системах, аналогичных описываемым.

Основным выводом, следующим из анализа рентгеновских данных, полученных при различных температурах [12], является утверждение о том, что полибутидиен с насцентной структурой имеет трехфазное строение. Помимо традиционных для частично кристаллического полимера аморфной и кристаллической фазовых компонент образец также содержал мезоморфную фазовую составляющую.

Микроструктура полимеров бутадиена и изопрена, полученных на титан-магниевых катализаторах

Опыт, №	Катализатор	Концентрация мономе-ра, моль/л	[Ti] × 10 ³ , моль/л	Al : Ti, моль/моль	Температура, полиме-ризации, °C	Вре-мя, ч	Конвер-сия моно-мера, %	Микроструктура полимера			
								1,4-транс	1,4-цис	1,2-	3,4
Мономер – бутадиен											
1	I	1.35	1.2	10	20	0.5	100	79.0	13.5	7.5	
2	I	1.35	1.2	50	20	0.3	100	81.5	6.0	12.5	
3	II	2.0	1.1	10	40	0.6	28	94.0	2.0	4.0	
4	II	2.0	1.0	20	40	2.0	50	87.5	6.0	6.5	
4*								94.2	–	5.8	
5	II	2.0	0.7	50	40	1.0	44	81.5	8.0	9.5	
6	II	2.0	1.9	20	-13	48.0	58	61.0	28.0	11.0	
7	II	1.35	0.8	20	20	1.6	80	94.0	–	6.0	
Мономер – изопрен											
8	I	1.35	1.2	10	20	6.0	29	93.0	–	–	7.0
9	I	1.35	1.2	20	20	2.0	54	94.0	–	–	6.0
10	II	1.35	0.4	20	20	0.3	100	94.0	–	–	7.0

Примечание. Катализатор I – $TiCl_4/MgCl_2$; [Ti] = 1.5 мас. %. Катализатор II – $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$; [Ti] = 0.5 мас. %. на SiO_2 . Растворители: толуол (опыты 1, 2, 7–10) и гептан (опыты 3–6).

* Результаты определения микроструктуры после обработки полимера бензолом.

Рентгенограмма образца 6, полученная в данной работе, приведена на рис. 3. Анализ картины рассеяния в соответствии с методикой, используемой в работе [12], показывает, что действительно дифракционная кривая является суперпозицией трех рентгенограмм. Два брэгговских рефлекса отвечают моноклинной кристаллической модификации полимера. Аморфное гало относится соответственно к рассеянию на аморфной фазе. Наконец, максимум диффузного характера, положение пика и полуширина которого имеют промежуточные значения по сравнению с аналогичными величинами, характеризующими кристаллическую и аморфную фазовые составляющие, отвечает рассеянию от мезоморфной структуры, точнее низкотемпературной формы мезофазы [12].

Таким образом, на основе полученных данных фазовые переходы образца 6 можно идентифицировать следующим образом. Первый в температурном ряду эндоэффект соответствует трансформации низкотемпературной формы мезофазы в высокотемпературную. Второй эндомаксимум отвечает превращению кристаллической части материала в мезоморфную. Наконец, третий эндоэффект, как отмечалось выше, соответствует плавлению полимера и переходу в изотропный расплав.

Следовательно, надмолекулярная структура и фазовый состав исследованного полимера, который, согласно данным ИК-спектроскопии, содержит лишь 61% 1,4-транс-звеньев, ничем принципи-

ально не отличается от полибутадиена, описанного в работе [12] и состоящего на 94% из 1,4-транс-звеньев. Температуры и величины энталпии всех трех фазовых переходов в указанных двух случаях также весьма близки. Различия лежат в пределах погрешностей экспериментальных измерений методом ДСК. С другой стороны, в работах [13, 14] было установлено, что температура плавления кристаллической фазы в полибутадиене смешаной структуры понижается с уменьшением содержания транс-звеньев.

Таким образом, совокупность данных по температурам плавления полученных полимеров и результатам оценки их строения и надмолекулярной структуры позволяет сделать вывод о том,

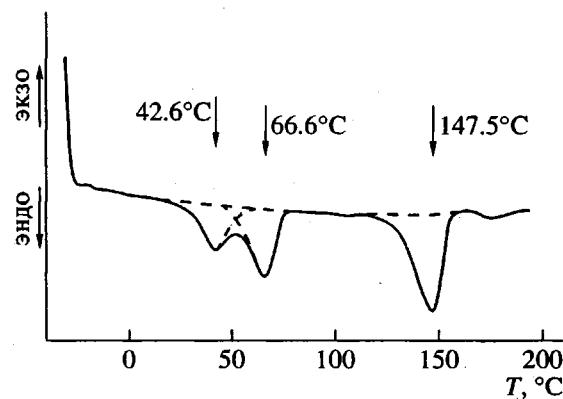


Рис. 2. Термограмма ДСК для образца 6.

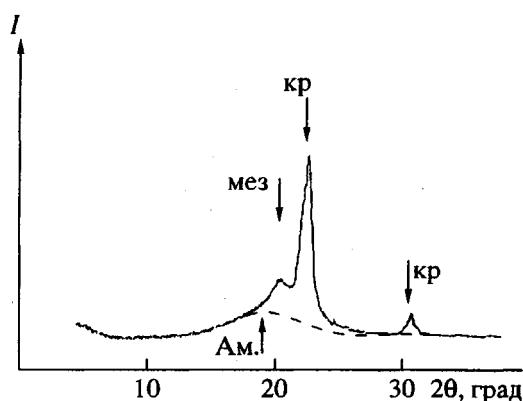


Рис. 3. Рентгенограмма образца 6, полученная при комнатной температуре (ам — аморфное гало; мез — диффузный пик, отвечающий рассеянию на мезоморфной фазе; кр — брагговский рефлекс моноклинной кристаллической модификации).

что образующийся на ТМК полибутадиен представляет собой смесь 1,4-транс-гомополимера с небольшим количеством полибутадиена смешанной структуры. Этот вывод подтверждается также результатами фракционирования полимеров. После отделения растворимой в бензole части полимера содержание 1,4-транс-звеньев в оставшемся нерастворенном полибутадиене повышается до 94% (таблица, опыт 4*). При этом растворимая в бензole часть полимера, доля которого в исходном полимере составляла 3%, содержит 58, 28 и 14% 1,4-цик-, 1,4-транс- и 1,2-звеньев соответственно.

При полимеризации изопрена на ТМК двух типов (опыты 8–10) получен кристаллический полизопрен, содержащий 93–94% транс-звеньев, причем катализатор II проявляет в этих реакциях большую активность.

Следует отметить, что процесс полимеризации бутадиена и изопрена на исследованных ТМК не сопровождается образованием олигомеров, что было показано масс-спектральным анализом продуктов реакции.

Таким образом, титан-магниевые катализаторы обеспечивают получение 1,4-транс-полимеров бутадиена и изопрена в широком диапазоне соотношения Al : Ti. Это указывает на высокую стабильность транс-регулирующего активного центра и является существенным отличием этих систем от катализатора $TiCl_4 + AlR_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaber I.A., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 10. P. 1709.
2. Wilson S.E., Callender W.L., Job R.C. // Advances in Polyolefins. New York; London: Plenum Press, 1987. P. 171.
3. Frolov I.F., Kleiner V., Krentsel B., Mardanov R., Munsch K. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 8. S. 2309.
4. Майер Э.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1012.
5. Honglan Lu, Shijing Xiao // Makromol. Chem. 1993. B. 194. S. 2095.
6. Болдырева И.И., Долгоплоск Б.А., Кроль В.А., Рейх В.Н. // Хим. наука и пром-сть. 1957. Т. 2. № 3. С. 391.
7. Natta J., Porri L.O., Mazzei A., Norero D. // Chim. Ind. (Milano). 1959. V. 41. № 5. P. 398.
8. Adams H.E., Stearns R.S., Smith W.A., Dinder Y.Z. // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. № 10. P. 1510.
9. Мушина Е.А., Габутдинов М.С., Махина Т.К., Лебедева Т.Л., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.Х., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева Ч.Б., Иванов Л.А., Гавриленко И.Ф. Пат. 2001042 Россия // Б.И. 1993. № 37–38.
10. Bautz G., Leute V., Dollhopf W., Haegele P.C. // Colloid. Polym. Sci. 1981. V. 259. P. 714.
11. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Марей А.И., Альтшулер М.З. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. № 3. С. 595.
12. Антипов Е.М., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 811.
13. Dennis N.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 231.
14. Cooper W., Smith R.K. // J. Polym. Sci. A: 1963. V. 1. P. 159.

Polymerization of Dienes with Titanium–Magnesium Catalysts

E. A. Mushina, I. F. Gavrilenko, I. A. Borodina, E. I. Tinyakova, E. M. Antipov,
G. N. Bondarenko, Yu. Ya. Podol'skii, V. M. Frolov, M. S. Gabutdinov, and B. A. Krentsel'

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Kazan AO Orgsintez, Belomorskaya 1
Kazan, 420051 Tatarstan, Russia

Abstract—It is shown that titanium–magnesium catalysts ($TiCl_4/MgCl_2$ and $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$) in combination with triisobutylaluminum are highly effective in the polymerization of butadiene and isoprene. The rate of polymerization and the microstructure of the polymer are controlled by the Al : Ti molar ratio in the catalytic system and the reaction temperature; polymerization of butadiene proceeds with a noticeable rate even at temperatures below 0°C. Polymerization of the studied dienes leads to the predominant formation of *trans*-isomers and is not accompanied by the oligomerization. According to the data of DSC and X-ray diffraction, the resulting polybutadiene is a mixture of *trans*-1,4-homopolymer with a small amount of the polymer of mixed structure.